



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF:

T. IMAI et al

SERIAL NO. 09/303,405

GROUP ART UNIT: 1723

FILED: May 3, 1999

EXAMINER: K. RINEHART

FOR: IRON COMPOUND CATALYST FOR
INHIBITING GENERATION OF
DIOXIN AND INCINERATION
PROCESS OF MUNICIPAL SOLID WASTE
USING THE SAME

DECLARATION UNDER 37 C.F.R. 1.132

HONORABLE COMMISSIONER OF PATENTS & TRADEMARKS

WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

Now comes Toshiki MATSUI, a citizen of Japan, and a resident of 1-4-605, Miyake 2-chome, Saeki-ku Hiroshima-shi, Hiroshima-ken, Japan, who declares and says that:

1. I graduated from the Department of Ferment Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima University in March 1985.

2. I am currently employed by TODA KOGYO CORPORATION since April, 1985.

3. I am familiar with the work related to U.S. Patent Application, Serial No. 09/303,405, and am a co-inventor of the U.S. Patent: No. 5,993,536.

4. I have read the Office Action dated March 29, 2000, have understand the Examiner's rejection to the invention

claimed in the above application, have studied U.S. Patent No. 5,744,690, and have ascertained the following.

5. Under my control and supervision the following experiments were conducted:

Experiment 1 (Example 1 of our invention)

<Production of iron compound catalyst>

126 liters of a 0.4N aqueous sodium hydroxide solution was charged into a reactor maintained under a non-oxidative atmosphere by passing a nitrogen gas therethrough. Next, 12 liters of an aqueous ferrous nitrate solution containing Fe^{2+} in an amount of 1.5 mol/liter (the amount of alkali was 1.4 equivalents based on the ferrous iron (Fe^{2+})) was added to the reactor, and then heated to 47°C. After the contents of the reactor were mixed with each other at 47°C for 120 minutes while stirring, air was passed therethrough at flow rate of 70 liters/min for 6.0 hours, thereby producing goethite particles. Thereafter, the obtained goethite particles were successively subjected to filtration, washing with water, drying and pulverization, thereby obtaining aggregates composed of goethite particles.

The thus obtained goethite particles had an average particle size of 0.24 μm , a phosphorus content of 0.002 % by weight, a sulfur content of 0.05 % by weight and a sodium content of 0.08 % by weight, and the conversion percentage of carbon monoxide into carbon dioxide at a temperature of 250°C

according to the above specified evaluation method was 20 %.

Further, the obtained aggregates composed of the goethite particles had a specific surface area of $2.58 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ when measured under a feed pressure of 1 bar in a dry granulometer, and an average particle size (D_{50}) of 50 % of a total volume thereof, of $3.19 \text{ }\mu\text{m}$.

Experiment 2 (Example 6 of our invention)

<Municipal solid waste incineration test>

Dry municipal solid wastes were charged into a stoker-type mechanical batch incinerator (incineration capacity of municipal solid waste when operated for 8 hours a day: 6 tons per day). Further, the goethite particles obtained in Example 1 were spray-added into a combustion chamber 12 of the mechanical batch incinerator through the feed port 14 (in Fig. 2) in an amount of 0.5 % by weight per hour based on the weight of the dry municipal solid wastes, by an air carrying method. The amount of air sprayed was $3 \text{ m}^3/\text{min}$ (6.7 % by volume based on the volume of the combustion air). The spray-addition of the goethite particles was continued for 8 hours, namely, from the start-up through the steady operation up to the shut-down of the mechanical batch incinerator.

The measurement for each concentration of exhaust gases such as dioxin was conducted two times, i.e., upon the start-up and during the steady operation of the incinerator, at an

outlet of a dust collector (bag filter).

The amount of dioxin generated upon the start-up was 4.3 ngTEQ/Nm³, the amount of hydrogen chloride generated thereupon was 24 ppm, and the amount of carbon monoxide generated thereupon was 53 ppm.

Also, the amount of dioxin generated upon the steady operation was 4.1 ngTEQ/Nm³, the amount of hydrogen chloride generated thereupon was 17 ppm, and the amount of carbon monoxide generated thereupon was 21 ppm.

As a blank test, the incinerator was similarly operated without addition of the combustion catalyst, etc., thereby measuring each concentration of the exhaust gases.

In the blank test, the amount of dioxin generated upon the start-up was 35 ngTEQ/Nm³, the amount of hydrogen chloride generated thereupon was 240 ppm, and the amount of carbon monoxide generated thereupon was 282 ppm.

Also, in the blank test, the amount of dioxin generated upon the steady operation was 19 ngTEQ/Nm³, the amount of hydrogen chloride generated thereupon was 209 ppm, and the amount of carbon monoxide generated thereupon was 121 ppm.

Experiment 3 (Various properties of Goethite Particles used in Example 1 of U.S. Patent No. 5,744,690)

Under the control and supervision of one of inventors: Mr. Satoru SAITO of U.S. Patent No. 5,744,690, spindle-shaped goethite particles having a BET specific surface area of 80

m²/g and an average major axial diameter of 0.30 μ m were obtained by the same process as Example 1 of Japanese Patent Application Laid-open (KOKAI) No. 1-115827. ✓

Various properties of the obtained spindle-shaped goethite particles are shown in Table 1.

Experiment 4 (Municipal solid waste incineration test using Goethite Particles used in Example 1 of U.S. Patent No. 5,744,690)

The same procedure for the municipal solid waste incineration test as defined in Experiment 2 was conducted except for using the spindle-shaped goethite particles of Experiment 3.

Results of the incineration test are shown in Table 2.

The properties in the examples were measured by the following methods.

(1) The average particle size of iron compound particles was expressed by the value measured from an electron micrograph.

(2) The specific surface area was expressed by the value measured by a BET method.

(3) The contents of phosphorus and sodium contained in iron compound particles were expressed by the values measured by an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (SPS-4000 Model, manufactured by Seiko Denshi Kogyo Co., Ltd.).

(4) The content of sulfur contained in iron compound

particles were expressed by the value measured by a Carbon-Sulfur Analyzer (EMIA-2200 Model, manufactured by Horiba Seisakusho Co., Ltd.).

(5) As to catalyst property of the iron compound catalyst for inhibiting the generation of dioxin, the catalytic activity was expressed by a conversion percentage of carbon monoxide into carbon dioxide by measuring the concentration of carbon dioxide produced when 2.8×10^{-4} mol of iron oxide particles (α -Fe₂O₃) obtained by heat-treating the iron compound catalyst in air at a temperature of 800°C for 15 minutes, were instantaneously contacted with 6.1×10^{-7} mol of carbon monoxide at a temperature of 250°C at an SV of 42,400 h⁻¹ in an inert gas atmosphere using a pulse catalytic reactor.

Here, the "SV" means a space velocity, and is expressed by the value obtained by dividing a flow rate of the reaction gas by a volume of the catalyst. The SV is represented by an inverse number of time (h⁻¹).

The pulse catalytic reactor used comprises a reactor portion and a gas chromatography portion which is constituted by Gas Chromatography GC-16A (manufactured by Shimazu Seisakusho Co., Ltd.).

The evaluation method used herein was conducted by referring to methods described in the literatures (e.g., R. J. Kobes, et al, "J. Am. Chem. Soc.", 77, 5860(1955) or "Experimental Chemistry II-Reaction and Velocity" edited by Japan Chemistry Institute and published by Maruzen, Tokyo

(1993)).

(6) The concentration of dioxin in the combustion exhaust gas was expressed by the value measured by the method approved by Waste Matter Research Foundation (Tokyo Japan).

(7) The concentration of hydrogen chloride in the combustion exhaust gas was expressed by the value measured by absorbing the combustion exhaust gas passed through a gas flowmeter, into a cleaning bottle filled with water, and then analyzing the obtained aqueous hydrochloric acid solution in the cleaning bottle by a chromatography.

(8) The carbon monoxide concentration in the combustion exhaust gas was expressed by the value measured by passing a combustion exhaust gas through nondispersive infrared spectrophotometer APMA-3500 Model (manufactured by Horiba Seisakusho Co., Ltd.).

(9) The specific surface area of aggregates and the average particle size (D_{50}) of 50 % of a total volume thereof were measured by a laser diffraction-type granulometer: HELOS & RODOS (tradename, manufactured by Nippon Denshi Co., Ltd.).

The results are shown in the Table below.

TABLE 1

	Average particle size (μm)	BET specific surface area (m^2/g)	Phosphorus content (wt.%)	Sulfur content (wt.%)	Sodium content (wt.%)	Catalyst property (conversion percentage of carbon monoxide into carbon dioxide at 250°C) (%)
Our Invention	0.01-2.0	0.2-200	≤ 0.02	≤ 0.1	≤ 0.2	≥ 15
Exp. 1	0.24	85	0.002	0.05	0.08	20
Exp. 3	0.3	80	0.002	0.15	0.28	1.5

TABLE 2

	Average particle size of aggregates (D ₅₀) (μm)	Specific surface area of aggregates (m ² /cm ³)	Amount of dioxin generated		Amount of hydrogen chloride generated		Amount of carbon monoxide generated	
			Start-up (ngTEQ/Nm ³)	Steady operation (ngTEQ/Nm ³)	Start-up (ppm)	Steady operation (ppm)	Start-up (ppm)	Steady operation (ppm)
Our Invention	≤8.0	≥1.0	≤10	≤8.0	≤60	≤40	≤120	≤50
Exp. 2	3.19	2.58	4.3	4.1	24	17	53	21
Exp. 4	3.25	2.40	20	10	63	50	150	53

Remarks

As seen from the above, the content of sulfur is 0.15 % by weight and the content of sodium is 0.28 % by weight, which fall outside of the range of our invention, respectively. As a result, the conversion of carbon monoxide into carbon dioxide in case of using the goethite aggregates used in Example 1 of U.S. Patent No. 5,744,690, is 1.5 %, which is more inferior to that of our invention.

Therefore, the goethite particles used in Example 1 of U.S. Patent No. 5,744,690 are different from those of our invention.

Further, as seen from the above, the concentration of dioxin, hydrogen chloride and carbon monoxide in the combustion exhaust gas at starting-up in Experiment 4, are 20 ngTEQ/Nm³, 63 ppm and 150 ppm, respectively; and the concentration of dioxin, hydrogen chloride and carbon monoxide in the combustion exhaust gas at steady operation in Experiment 4, are 10 ngTEQ/Nm³, 50 ppm and 53 ppm, respectively, which are more inferior to that of our invention.

As a result, it is not possible to inhibit the generation of dioxin due to a memory effect upon low-temperature combustion of the incinerators by using the goethite particles used in Example 1 of U.S. Patent No. 5,744,690.

6. I declare further that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

7. Further, deponent saith not.

Date: September 21, 2000

Toshiki Matsui
Toshiki MATSUI

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-115827

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月9日

C 01 G 49/02
// G 11 B 5/708
H 01 F 1/11

A-7202-4G

7350-5D

7354-5E

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末及びその製造法

⑯ 特 願 昭62-272522

⑰ 出 願 昭62(1987)10月27日

⑱ 発 明 者 谷 原 守 広島県広島市西区庚午北1丁目8-3

⑲ 発 明 者 川 崎 浩 史 広島県安芸郡府中町みくまり3丁目14-15

⑳ 発 明 者 奥 田 嘉 郎 広島県広島市安佐南区長束3丁目27-10

㉑ 出 願 人 戸田工業株式会社 広島県広島市西区横川新町7番1号 戸田工業株式会社

明 細 書

タイト粒子粉末の製造法。

1. 発明の名称

紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(ⅰ) 長軸径が0.05~0.8 μm であって、軸比(長軸径/短軸径)が11以上である紡錘形を呈したゲータイト粒子からなるゲータイト粒子粉末。

(ⅱ) 炭酸アルカリと第一鉄塩水溶液とを反応させて得られた FeCO_3 を含む水溶液を非酸化性雰囲気下において熟成した後、該 FeCO_3 を含む水溶液中に酸素含有ガスを通気して酸化することにより紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末を生成させる方法において、前記炭酸アルカリの量を前記第一鉄塩水溶液中の Fe に対し1.5~3.5倍当量とするとともに、前記熟成における熟成温度を40~60度且つ熟成時間を50~100分間とすることを特徴とする長軸径が0.05~0.8 μm であって、軸比(長軸径/短軸径)が11以上である紡錘形を呈したゲータイト粒子からなるゲ

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、磁気記録用磁性材料粒子粉末を製造する際の出発原料として好適な軸比(長軸径/短軸径)が大きい紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末及びその製造法に関するものである。

(従来の技術)

近年、磁気記録再生用機器の小型軽量化が進むにつれて、磁気テープ、磁気ディスク等の記録媒体に対する高性能化の必要性が益々生じてきている。

即ち、高記録密度、高密度特性及び高出力特性等が要求される。

磁気記録媒体に対する上記のような要求を満たさせるために要求される磁性材料粒子粉末の特性は、高い保磁力と優れた分散性を有することである。

即ち、磁気記録媒体の高密度化及び高出力化のためには、磁性粒子粉末が出来るだけ高い保磁力を有することが必要であり、この事實は、例えば、

株式会社総合技術センター発行「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」(1982年)の第310頁の「磁気テープ性能の向上傾向は、高密度化と高出力化……にあったから、針状 γ - Fe_2O_3 粒子粉末の高保磁力化……を重点とするものであった。」なる記載から明らかである。

また、磁気記録媒体の高記録密度の爲には、前出「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」第312頁の「塗布型テープにおける高密度記録のための条件は、短波長信号に対して、低ノイズで高出力特性を保持できることであるが、その爲には保磁力 H_c と残留磁化 B_r が共に大きいことと塗布膜の厚みがより薄いことが必要である。」なる記載の通り、磁気記録媒体が高い保磁力と大きな残留磁化 B_r を有することが必要であり、その爲には磁性粒子粉末が高い保磁力を有し、ビークル中での分散性、塗膜中での配向性及び充満性が優れていることが要求される。

磁気記録媒体の残留磁化 B_r は、磁性粒子粉末のビークル中での分散性、塗膜中での配向性及び充

満性に依存しており、これら特性の向上の爲には、ビークル中に分散させる磁性粒子粉末ができるだけ大きな軸比(長軸径/短軸径)を有し、しかも粒度が均斉であって、樹枝状粒子が混在していないことが要求される。

また周知のごとく、磁性粒子粉末の保磁力の大きさは、形状異方性、結晶異方性、歪異方性及び交換異方性のいずれか、若しくはそれらの相互作用に依存している。

現在、磁気記録用磁性粒子粉末として使用されている針状晶マグネタイト粒子粉末、又は、針状晶マグヘマイト粒子粉末は、その形状に由来する異方性を利用すること、即ち、軸比(長軸径/短軸径)を大きくすることによって比較的高い保磁力を得ている。

これら既知の針状晶マグネタイト粒子粉末、又は、針状晶マグヘマイト粒子粉末は、出発原料であるゲータイト粒子を、水素等還元性ガス中300～400℃で還元してマグネタイト粒子とし、または次いでこれを、空气中200～300℃で酸化して

マグヘマイト粒子とすることにより得られている。

上述した通り、粒度が均斉であって、樹枝状粒子が混在しておらず、しかも軸比(長軸径/短軸径)が大きい磁性粒子粉末は、現在、最も要求されているところであり、このような特性を備えた磁性粒子粉末を得るためには、出発原料であるゲータイト粒子粉末の粒度が均斉であって、樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、軸比(長軸径/短軸径)が大きいことが必要である。

従来、出発原料であるゲータイト粒子粉末を製造する方法としては、第一鉄塩溶液に当量以上のアルカリ溶液を加えて得られる水酸化第一鉄粒子を含む溶液を $\text{pH}11$ 以上にて80℃以下の温度で酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト粒子を生成させる方法、及び、第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリとを反応させて得られた FeCO_3 を含む水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成させる方法等が知られている。(発明が解決しようとする問題点)

粒度が均斉であって、樹枝状粒子が混在しておらず、しかも軸比(長軸径/短軸径)の大きい磁性粒子粉末は、現在、最も要求されているところであるが、出発原料であるゲータイト粒子粉末を製造する前述公知方法のうち前者の方法による場合には、軸比(長軸径/短軸径)の大きな弦に、10以上の針状晶ゲータイト粒子が生成するが、樹枝状粒子が混在しており、また、粒度から言えば、均斉な粒度を有した粒子とは言い難い。

前述公知方法のうち後者の方法による場合には、粒度が均斉であり、また、樹枝状粒子が混在していない紡錘形を呈した粒子が生成するが、一方、軸比(長軸径/短軸径)は高々7程度であり、軸比(長軸径/短軸径)の大きな粒子が生成し難いという欠点があり、殊に、この現象は生成粒子の長軸径が小さくなる程顕著になるという傾向にある。

従来、紡錘形を呈したゲータイト粒子の軸比(長軸径/短軸径)を大きくする方法は種々試みられており、例えば特開昭59-232922号公報に関

示されている第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリとを反応させて得られた FeCO_3 を含む水溶液に酸素含有ガスを通気するにあたり、酸素含有ガス 通気速度を $0.1 \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 程度に遅くするという方法がある。この方法によるとときには、 $0.5 \mu\text{m}$ 程度の場合における軸比（長軸径／短軸径）は10程度、長軸径 $0.3 \mu\text{m}$ 程度の場合における軸比（長軸径／短軸径）は8程度であり、更に長軸径が小さくなって $0.05 \mu\text{m}$ 程度になると軸比（長軸径／短軸径）は5程度と小さくなってしまい、未だ軸比（長軸径／短軸径）が十分大きなものとは言い難い。

また、特開昭62-158801号公報の実施例において、軸比（長軸径／短軸径）が10の紡錘形を呈したゲータイト粒子が得られているが、これは、鉄濃度を 0.2 mol/l 程度と薄くすることにより得られたものであり、未だ軸比（長軸径／短軸径）が十分大きなものとは言い難い。

そこで、粒度が均斉であって、樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、軸比（長軸径／短軸径）

が大きい紡錘形を呈したゲータイト粒子 末を得る為の技術手段の確立が強く要求されている。

（問題点を解決する為の手段）

本発明 は、粒度が均斉であって、樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、軸比（長軸径／短軸径）が大きい紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末を得るべく鋭々検討を重ねた結果、本発明に到達したのである。

即ち、本発明は、長軸径が $0.05 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であって、軸比（長軸径／短軸径）が11以上である紡錘形を呈したゲータイト粒子からなるゲータイト粒子粉末及び炭酸アルカリと第一鉄塩水溶液とを反応させて得られた FeCO_3 を含む水溶液を非酸化窒素雰囲気下において熟成した後、該 FeCO_3 を含む水溶液中に酸素含有ガスを通気して酸化することにより紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末を生成させる方法において、前記炭酸アルカリの量を前記第一鉄塩水溶液中のFeに対し1.5～3.5 倍当量とするとともに、前記熟成における熟成温度を $40 \sim 60^\circ\text{C}$ で且つ熟成時間を50～100 分間とすることか

らなる長軸径が $0.05 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であって、軸比（長軸径／短軸径）が11以上である紡錘形を呈したゲータイト粒子からなるゲータイト粒子粉末の製造法である。

（作 用）

先ず、本発明において最も重要な点は、炭酸アルカリと第一鉄塩水溶液とを反応させて得られた FeCO_3 を含む水溶液を非酸化性雰囲気において熟成した後、該 FeCO_3 を含む水溶液中に酸素含有ガスを通気して酸化することにより紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末を生成させる方法において、前記炭酸アルカリの量を前記第一鉄塩水溶液中のFeに対し1.5～3.5 倍当量とするとともに、前記熟成における熟成温度を $40 \sim 60^\circ\text{C}$ で且つ熟成時間を50～100 分間とした場合には、軸比（長軸径／短軸径）が11以上、殊に、12以上を有する紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末が得られる点である。

例、 FeCO_3 を含む水溶液を非酸化性雰囲気下で熟成するものとして、例えば、特公昭59-48768号公報に開示されている方法があるが、この方法は、

炭酸アルカリの量をFeに対し1.06倍量として生成した FeCO_3 を含む水溶液を非酸化性雰囲気下、重塩において120～240 分間処理することにより粒度の均斉な紡錘状を呈したゲータイト粒子粉末を得るものであり、軸比（長軸径／短軸径）の大きい紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末を得ることを目的とする本発明とは全く相違するものである。

因に、特公昭59-48768号公報に記載の方法によって得られる紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末の軸比（長軸径／短軸径）は、「実施例1」及び「実施例2」の各実施例において、4程度である。

次に、本発明方法実施にあたっての諸条件について述べる。

本発明において使用される第一鉄塩水溶液としては、硫酸第一鉄水溶液、塩化第一鉄水溶液等がある。

本発明において使用される炭酸アルカリとしては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム等を使用することができる。

本発明において使用する炭酸アルカリの量は、

第一鉄塩水溶液中のFeに対し1.5～3.5倍当量である。1.5倍当量以下の場合には、得られる紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末の粒度が不均質となり、また、粒子相互がからみあって凝集粒子を構成し、分散性の悪いものとなる。3.5倍当量以上の場合には、添加量の増加に伴って軸比（長軸径／短軸径）が小さくなる傾向にあり、本発明の目的とする軸比（長軸径／短軸径）の大きい紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末が得られにくくなり、また、高価な炭酸アルカリの使用量が多くなり、経済的ではない。

本発明における熟成は、 H_2 ガス等の不活性ガスを液中に通気することにより不活性雰囲気下において行い、また、当該通気ガスや機械的操作等により攪拌しながら行う。

本発明における $FeCO_3$ を含む水溶液の熟成温度は40～60℃である。40℃以下の場合には、軸比（長軸径／短軸径）が小さくなり、本発明の目的とする軸比（長軸径／短軸径）の大きい紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末が得られない。60℃以

上粒子を得ることができない。

本発明における酸化手段は、酸素含有ガス（例えば空気）を液中に通気することにより行い、また、当該通気ガスや機械的操作等により攪拌しながら行う。

本発明においては、従来から磁性酸化鉄粒子粉末の各種特性の向上の為に、出発原料ゲータイト粒子の生成に際し、通常添加されるCo、Ni、Cr、Zn、Al、Mn等のFe以外の各種金属を添加することができ、この場合にも、本発明の目的とする軸比（長軸径／短軸径）の大きい紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末を得ることができる。

〔実施例〕

次に、実施例並びに比較例により、本発明を説明する。

尚、以下の実施例並びに比較例における粒子の長軸径、軸比（長軸径／短軸径）は、いずれも電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。

実施例1

毎秒3.4cmの割合で H_2 ガスを流すことによって

上の場合でも、本発明の目的とする軸比（長軸径／短軸径）の大きい紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末を得ることができるが、必要以上に熟成温度を上げる意味がない。

本発明における $FeCO_3$ を含む水溶液の熟成時間は、50～100分間である。50分以下の場合には、本発明の目的とする軸比（長軸径／短軸径）の大きい紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末を得ることができない。100分以上の場合にも本発明の目的とする軸比（長軸径／短軸径）の大きい紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末を得ることができるが必要以上に長時間とする意味がない。

本発明の酸化時における反応温度は、40～70℃である。40℃以下である場合には、本発明の目的とする紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末を得ることができない。70℃以上である場合には、紡錘形を呈したゲータイト粒子中に粒状ヘマタイト粒子粉末が混在してくる。

本発明におけるpHは7～11である。7以下、又は11以上である場合には、紡錘形を呈したゲータ

非酸化性雰囲気中に保持された反応容器中に、1.16mol/lの Na_2CO_3 水溶液704gを添加した後、 Fe^{2+} 1.35mol/lを含む硫酸第一鉄水溶液290gを添加、混合（ Na_2CO_3 量は、Feに対し2.0倍当量に該当する。）し、温度47℃において $FeCO_3$ の生成を行った。

上記 $FeCO_3$ を含む水溶液中に、引き続き H_2 ガスを毎秒3.4cmの割合で吹き込みながら、温度47℃で70分間保持した後、当該 $FeCO_3$ を含む水溶液中に、温度47℃において毎秒2.8cmの空気を5.0時間通気して黄褐色沈澱粒子を生成させた。尚、空気通気中におけるpHは8.5～9.5であった。

黄褐色沈澱粒子は、常法により、浮遊、水洗、乾燥、粉碎した。

得られた黄褐色粒子粉末は、X線回折の結果、ゲータイトであり、図1に示す電子顕微鏡写真（ $\times 30000$ ）から明らかな通り、平均値で長軸径0.30 μm 、軸比（長軸径／短軸径）12.6の紡錘形を呈した粒子からなり、粒度が均一で樹枝状粒子が混在しないものであった。

実施例2～6、比較例1～4

FeCO₃の生成反応におけるH₂ガス流量、炭酸アルカリの種類、濃度、使用量及び混合割合、Fe²⁺水溶液の濃度及び使用量、温度、熟成工程におけるH₂ガス流量、温度及び時間並びに酸化工程における温度、空気流量及び反応時間を種々変化させた以外は、実施例1と同様にして紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末を得た。

この時の主要製造条件及び特性を表1に示す。

実施例2～6で得られた紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末は、いずれも粒度が均斉で樹枝状粒子が混在しないものであった。図2及び図3は、それぞれ、実施例4及び実施例6で得られた紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末の電子顕微鏡写真(×30000)である。

尚、実施例5においては、FeCO₃の生成反応にあたり、NiSO₄をNi/Fe換算で0.5原子%添加することにより紡錘形を呈したNi含有ゲータイト粒子粉末(Ni含有量はNi/Fe換算で0.49原子%)を生成させた。

また、比較例1で得られた紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末は図4 電子顕微鏡写真(×3000)に示される通り、粒度が不均斉であり、且つ、粒子相互がからみあって凝集粒子を成していた。

表 1

実施例 及び 比較例	紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末の製造																紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末	
	FeCO ₃ の生成								熟成工程			酸化工程				長 軸 (μm)	軸 比 (長軸径/ 短軸径)	
	H ₂ ガス流量 (cm ³ /分)	炭酸アルカリ			Fe ²⁺ 水溶液			温度 (℃)	H ₂ ガス流量 (cm ³ /分)	温度 (℃)	時間 (分)	pH	温度 (℃)	空気流量 (cm ³ /分)	反応時間 (時間)			
		種類	濃度 (mol/l)	使用量 (g)	混合割合 (当量比)	種類	濃度 (mol/l)											使用量 (g)
実施例1	3.4	K ₂ CO ₃	1.15	704	2.0	FeSO ₄	1.35	295	47	3.4	47	70	8.5~9.5	47	2.8	5.0	0.30	12.6
2	2.3	K ₂ CO ₃	0.67	652	2.8	-	-	146	42	2.3	43	55	8.5~10.0	43	2.3	3.5	0.25	12.3
3	3.4	K ₂ CO ₃	1.31	700	2.0	-	1.50	300	55	3.4	55	90	8.0~9.3	60	2.8	5.0	0.55	14.1
4	1.7	-	0.65	800	1.7	-	-	200	47	1.7	47	100	8.0~9.2	58	-	3.7	0.47	13.4
5	3.4	-	1.33	704	2.3	-	1.35	295	50	3.4	51	80	8.5~9.8	55	-	5.2	0.38	12.5
6	3.4	-	1.16	-	2.0	-	-	-	45	-	45	-	8.5~9.5	45	4.5	3.5	0.19	12.1
比較例1	3.4	NH ₄ CO ₃	0.71	704	1.2	FeSO ₄	1.35	295	47	3.4	47	70	8.0~9.0	47	2.8	4.3	0.42	10.2
2	-	-	1.16	-	2.0	-	-	-	-	-	-	30	8.2~9.2	-	-	4.3	0.22	9.4
3	-	-	-	-	-	-	-	-	35	-	35	70	8.0~9.2	-	-	3.8	0.15	7.5
4	-	-	-	-	4.0	-	-	-	47	-	47	-	8.5~10.3	-	-	4.8	0.23	8.7

(発明の効果)

本発明に係る紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末は、前出実施例に示した通り、粒度が均斉であって、樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、軸比(長軸径/短軸径)が大きい粒子粉末である。

本発明に係る紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末を出発原料とし、加熱還元、又は、更に、酸化して得られた紡錘形を呈したマグネタイト粒子粉末及び紡錘形を呈したマグヘマイト粒子粉末もまた、粒度が均斉であって、樹枝状粒子が混在しておらず、しかも軸比(長軸径/短軸径)が大きい粒子であるので、現在、最も要求されている高記録密度、高感度及び高出力用磁性材料粒子粉末として好適である。

4. 図面の簡単な説明

図1乃至図4は、それぞれ、実施例1、実施例4、実施例6及び比較例1で得られた紡錘形を呈したゲータイト粒子粉末の電子顕微鏡写真である。

特許出願人

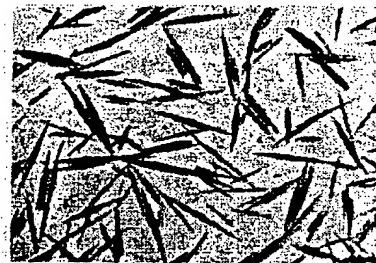
戸田工業株式会社

図 1



(×30000)

図 2



(×30000)

図 3



(×30000)

図 4



(×30000)

SUMMARIZED ENGLISH TRANSRATION

Japanese Patent Application Laid-open (KOKAI) No. 1-115827

Laid-open May 9, 1989

Japanese Patent Application No. 62-272522

Filed October 27, 1987

Inventors: Mamoru TANIHARA, Hiroshi KAWASAKI, Yoshiro OKUDA

Applicant: TODA KOGYO CORPORATION

Example 1:

A reactor which was maintained under a non-oxidative atmosphere by passing an N_2 gas therethrough at a flow rate of 3.4 cm/second, was charged with 704 liters of a 1.16mol/l- Na_2CO_3 aqueous solution and then with 296 liters of an aqueous ferrous sulfate solution containing Fe^{2+} in an amount of 1.35 mol/liter (the amount of Na_2CO_3 corresponds to 2.0 equivalents based on Fe). The resultant mixture was mixed together in the reactor at 47°C, thereby producing $FeCO_3$.

The thus obtained $FeCO_3$ -containing aqueous solution was allowed to stand at 47°C for 70 minutes while continuously passing the N_2 gas therethrough at a flow rate of 3.4 cm/second, and then air was passed through the $FeCO_3$ -containing aqueous solution at 47°C and a flow rate of 2.8 cm/second for 5.0 hours, thereby precipitating yellowish

brown particles. Meanwhile, the pH value of the aqueous solution during the air passage was 8.5 to 9.5.

The precipitated yellowish brown particles were filtered out, washed with water, dried and then pulverized by ordinary methods.

As a result of X-ray diffraction analysis, it was confirmed that the thus obtained yellowish brown particles were goethite. Further, as is apparent from the electron micrograph (x30,000) shown in Fig. 1, the obtained particles were spindle-shaped particles having an average major axial diameter of 0.30 μm and an aspect ratio (major axial diameter/minor axial diameter) of 12.6:1, and exhibited a uniform particle size distribution and contained no dendritic particles.

Table 1

Examples	Production of spindle-shaped goethite particles				
	Production of FeCO_3				
	Flow rate of N_2 gas (cm/sec.)	Alkali carbonate			
		Kind	Concentra- tion (mol/liter)	Amount used (liter)	Mixing ratio (equivalent based on Fe)
Example 1	3.4	Na_2CO_3	1.16	704	2.0
Example 2	2.3	K_2CO_3	0.67	852	2.8
Example 3	3.4	Na_2CO_3	1.31	700	2.0
Example 4	1.7	Na_2CO_3	0.65	800	1.7
Example 5	3.4	Na_2CO_3	1.33	704	2.3
Example 6	3.4	Na_2CO_3	1.16	704	2.0

Table 1 (continued)

Examples	Production of spindle-shaped goethite particles			
	Production of FeCO_3			
	Fe^{2+} aqueous solution			Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
	Kind	Concentration (mol/liter)	Amount used (liter)	
Example 1	FeSO_4	1.35	296	47
Example 2	FeSO_4	1.35	148	42
Example 3	FeSO_4	1.50	300	55
Example 4	FeSO_4	1.50	200	47
Example 5	FeSO_4	1.35	296	50
Example 6	FeSO_4	1.35	296	45

Table 1 (continued)

Examples	Production of spindle-shaped goethite particles		
	Aging step		
	Flow rate of N ₂ gas (cm/sec.)	Temperature (°C)	Time (minute)
Example 1	3.4	47	70
Example 2	2.3	43	55
Example 3	3.4	55	90
Example 4	1.7	47	100
Example 5	3.4	51	80
Example 6	3.4	45	80

Table 1 (continued)

Examples	Production of spindle-shaped goethite particles			
	Oxidation step			
	pH value	Temperature (°C)	Air flow rate (cm/sec.)	Reaction time (hour)
Example 1	8.5-9.5	47	2.8	5.0
Example 2	8.5-10.0	43	2.3	3.5
Example 3	8.0-9.3	60	2.8	5.0
Example 4	8.0-9.2	58	2.8	3.7
Example 5	8.5-9.8	55	2.8	5.2
Example 6	8.5-9.5	45	4.5	3.5

Table 1 (continued)

Examples	Spindle-shaped goethite particles	
	Major axial diameter (μm)	Aspect ratio (major axial diameter/minor axial diameter)
Example 1	0.30	12.6
Example 2	0.25	12.3
Example 3	0.55	14.1
Example 4	0.47	13.4
Example 5	0.38	12.5
Example 6	0.19	12.1